

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-274007

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

(21)Application number : 10-095416

(71)Applicant : FUJITSU TOWA ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 24.03.1998

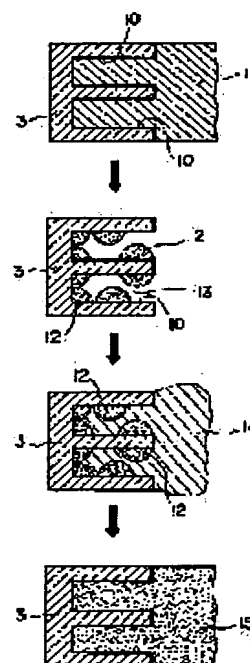
(72)Inventor : SAKAI YASUO
AIHARA YOSHIKI
FUNABASHI MINORU
YOSHIHARA KAZUO

(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolytic capacitor, along with its manufacturing method, which is superior in electrical characteristics such as high-frequency impedance, by allowing a conductive polymer to be an electrolyte.

SOLUTION: An etching pit 10 formed on the surface of an anode foil 3 of a capacitor element is submerged in a mixture solution 11 of low boiling-point solvent, such as a monomer and ethyl alcohol, which is heated to cause the low boiling-point solvent to evaporate so that a monomer 12 is left, and a void 13 where the monomer 12 is left is impregnated with an oxidizer 14, so that the monomer 12 and the oxidizer 14 are made to react to undergo chemical polymerization to generate a conductive polymer 15, which is used as an electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-04851

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.03.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-274007

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 G 9/028

H 0 1 G 9/02

3 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-95416

(22) 出願日 平成10年(1998)3月24日

(71) 出願人 391023523

富士通東エレクトロン株式会社

神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目18番3号

(72) 発明者 酒井 康雄

神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目18番3号 富士通東エレクトロン株式会社内

(72) 発明者 相原 義昭

神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目18番3号 富士通東エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 笹沢 和夫

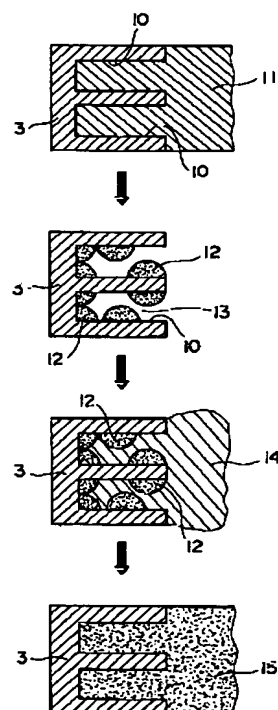
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性ポリマーを電解質とすることにより、高周波インピーダンス等の電氣的諸特性に優れた固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 コンデンサ素子における陽極電極箔3の表面に形成のエッチングビット10にモノマーとエチルアルコール等の低沸点溶剤の混合溶液11を含浸し、加温して、低沸点溶剤を蒸発させてモノマー12を残し、モノマー12が残った空隙13に酸化剤14を含浸して、モノマー12と酸化剤14を化学重合反応させて導電性ポリマー15を生成し、これを電解質とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチルアルコール等の低沸点溶剤とモノマーの混合溶液をコンデンサ素子に含浸した後、加温して前記混合溶液中のモノマーが残るように前記低沸点溶剤を蒸発させて前記モノマーを残し、該モノマーの抜けた空隙に酸化剤を含浸してモノマーと該酸化剤を化学重合反応させ、以って生成した導電性ポリマーを電解質とした構成を特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 導電性ポリマーを電解質とした固体電解コンデンサの製造方法において、エチルアルコール等の低沸点溶剤とモノマーの混合溶液をコンデンサ素子に含浸した後、加温して前記混合溶液中のモノマーが残るように前記低沸点溶剤を蒸発させて前記モノマーを残し、該モノマーの抜けた空隙に酸化剤を含浸してモノマーと該酸化剤を化学重合反応により導電性ポリマーを生成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関し、更に詳しくは、導電性ポリマーを電解質とした固体電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】周知のように、巻回型電解コンデンサは、図1に例示されているように、それぞれ電氣的な引出しリード1、2を設けた陽極電極箔3と陰極電極箔4をセパレータ紙5を介し巻回してコンデンサ素子6を形成し、実質上陰極となる電解液をセパレータ紙にしみ込ませ、アルミケース（図示しない）に入れ、ゴム等で封止して作られている。

【0003】ところで、陽極箔は、弁金属の代表であるアルミニウムが使用され、これの箔状のものを電気化学的手法で粗面化し、陽極酸化の手法で誘電体となる酸化膜を形成して作られる。一方、陰極箔は、陽極箔と同様の方法で作られるが、陽極箔以上の実効面積を持つ様粗面化した状態もしくは陽極酸化を施したものが使用される。

【0004】電解液を用いるコンデンサでは、有機溶媒に無機酸もしくは有機酸、例えばカルボン酸、ジカルボン酸およびこれらのアンモニウム、第一アミン、第三アミン、第四アンモニウム、アルカリ金属および有機アルカリ物質の塩もしくはそれぞれの組合わせで用いられる。高周波で低インピーダンスな性能を電解コンデンサに保持させるために低抵抗な電解液を要求されているが、電解液はイオン伝導のため限界があり、また、液状であるためと封止の不完全さから電解液が外部に飛散するため有限寿命部品とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この問題を解決するために最近、電解質を固体化した固体電解コンデ

ンサが提案されている。

【0006】一例として、固体電解質に二酸化マンガンをういた巻回型コンデンサでは、硝酸マンガンを熱処理で二酸化マンガンを形成するため、高温にさらされセパレータ紙が焼失してしまうため、一般のセパレータ紙からガラスペーパーなるものを用い、コンデンサ化している。このガラスペーパーは、セパレータ紙より厚さが厚く、コンデンサに収容する電極面積に制限を受け、小型化しにくいという欠点がある。

【0007】また、7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）錯塩を用いたコンデンサでは、TCNQ錯塩の耐熱温度が低く、基板搭載時のプレヒートで漏れ電流（LC）が増加するといった欠点を有している。

【0008】更に、ピロールを酸化剤で電解重合して得られるポリピロールを電解質として用いるコンデンサでは、前述のように、陽極箔が酸化膜で覆われているため、電解重合のためには新たに電極を設ける必要があり、巻回型のコンデンサでは作られておらず、また、大型のコンデンサの製造は困難である。また、化学重合で電解質を得るには低温で長時間を要することから、小型のチップコンデンサのみが製造されている。

【0009】最近、ドイツバイエル社から出されたエチレンジオキシチオフエンをパラトルエンスルホン酸第三鉄で化学重合して得られるポリエチレンジオキシチオフエンを電解質とするコンデンサが提案されているが（特開平2-15611号、特開平9-293639号公報参照）、ポリマーと酸化剤とを予め混合して用いている。このため、混合溶剤は混合と同時に重合が始まり、液のポットライフが短くなり、この方法は量産に不向きと推定される。

【0010】本発明は、従来技術における性能上および製造上の問題点を解決した固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1に係る固体電解コンデンサは、エチルアルコール等の低沸点溶剤とモノマーの混合溶液をコンデンサ素子に含浸した後、加温して前記混合溶液中のモノマーが残るように前記低沸点溶剤を蒸発させて前記モノマーを残し、該モノマーの抜けた空隙に酸化剤を含浸してモノマーと該酸化剤を化学重合反応させ、以って生成した導電性ポリマーを電解質とした構成を特徴とする。

【0012】請求項2に係る固体電解コンデンサの製造方法は、導電性ポリマーを電解質とした固体電解コンデンサの製造方法において、エチルアルコール等の低沸点溶剤とモノマーの混合溶液をコンデンサ素子に含浸した後、加温して前記混合溶液中のモノマーが残るように前記低沸点溶剤を蒸発させて前記モノマーを残し、該モノマーの抜けた空隙に酸化剤を含浸してモノマーと該酸化

剤を化学重合反応により導電性ポリマーを生成することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について説明すると、本発明に係る固体電解コンデンサおよびその製造方法は、図1に例示された固体電解コンデンサにおいて、予め重合に必要なとされる量のモノマー（3、4エチレンジオキシチオフェン）をエチルアルコール等の低沸点溶剤に溶解混合して、該混合溶液をコンデンサ素子6（タンタルシンター体でもよい）に含浸し、加温して、低沸点溶剤を蒸発させる。この場合、始めに低沸点溶剤の蒸発条件、例えば温度を決めて置き、蒸発量を重量で測定することで蒸発量を時間で管理することが可能となる。本発明方法の原理説明図である図2を参照して更に説明すれば、コンデンサ素子6における陽極電極箔3の表面に形成の多数のエッチングピット10にモノマーと低沸点溶剤の混合溶液11を含浸し加温して、低沸点溶剤を蒸発させてモノマー12を残し、モノマー12の残った空隙13にパラトルエンスルホン酸第三鉄等の酸化剤14を含浸して、モノマー12と酸化剤14を重合反応させて電解質である導電性ポリマー15を生成した。これにより、コンデンサ素子中のモノマーの量が自由にコントロールできるとともに、コンデンサ素子の中心部での重合が確実にこなえるため、コンデンサ素子の大きさに制限を受けることなく、大容量で低インピーダンスの性能の安定した固体電解コンデンサが得られる。

【0014】

【実施例】以下に具体的施例について説明する。

実施例1

10V220 μ F用（ ϕ 10 \times 12.5mm）の巻き上げ済コンデンサ素子6をアジピン酸アンモン、リン酸系の化成液で化成し、純水洗浄して、270℃で8分間熱処理し、これを2回実施した。その後、再び化成、純水洗浄して、125℃で60分乾燥した。次いで、コンデンサ素子6に、EDTモノマー／エタノール（20wt%溶液）を到達真空度10～20mmHgで10分間減圧浸漬し、コンデンサ素子サイズに合わせ50℃で10分間乾燥した後、パラトルエンスルホン酸第三鉄（40wt

%溶液）の酸化剤を到達真空度10～20mmHgで10分間減圧浸漬して、化学重合反応を40～70℃で3～5時間実施し、後IPA等の洗浄剤で洗浄、85～120℃で70分間乾燥した。乾燥後、裸素子で、105℃で定格電圧の1.3倍の電圧を印加しエージングして、コンデンサ素子をアルミケースに挿入し、エポキシ樹脂を入れ加温硬化して封止し、スリーブを嵌着して固体電解コンデンサを完成させた。

【0015】実施例2

実施例1において、コンデンサ素子サイズに合わせ50℃で25分間乾燥する以外は実施例1におけると同様の手順で固体電解コンデンサを完成させた。

【0016】次に、参考例1として

10V220 μ F用（ ϕ 10 \times 12.5mm）の巻き上げ済コンデンサ素子6をアジピン酸アンモン、リン酸系の化成液で化成し、純水洗浄して、270℃で8分間熱処理し、これを2回実施した。その後再び化成、純水洗浄して、125℃で60分間乾燥した。次いで、コンデンサ素子6に、EDTモノマーとパラトルエンスルホン酸第三鉄の酸化剤との混合溶液を到着真空度10～20mmHgで10分間減圧浸漬して、化学重合反応を25～100℃で2～15時間実施し、後IPA等の洗浄剤で洗浄し、85～120℃で70分間乾燥した。乾燥後、裸素子で、105℃で定格電圧の1.3倍の電圧を印加してエージングして、コンデンサ素子をアルミケースに挿入し、エポキシ樹脂を入れ加温硬化して封止し、スリーブを嵌着して固体電解コンデンサを完成させた。

【0017】参考例2として

実施例1において、巻き上げ済コンデンサ素子6が16V33 μ F用（ ϕ 6.3 \times 7mm）であること以外は実施例1におけると同様の手順で固体電解コンデンサを完成させた。

【0018】実施例1、2と参考例1、2の各固体電解コンデンサにつき、その静電容量、誘電損失（tan δ ）、漏れ電流、等価直列抵抗（ESR）の初期特性の平均値の測定結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表 1

	静電容量 (μF)	$\tan \delta$	漏れ電流 (μF)	ESR (Ω 100kHz)
実施例 1	180.6	0.052	1.8	43.8
実施例 2	203.3	0.037	0.7	12.8
参考例 1	183.2	0.069	2.1	60.5
参考例 2	34.8	0.028	0.9	44.1

【0020】表1に示す実施例1、実施例2は、それぞれ加温時間とエタノール減少率の関係を示す図3における加温時間10分、25分での固体電解コンデンサ特性を示すもので、10V220 μF のコンデンサ素子において、10分の加温ではエタノールの40%しか減少しておらず、酸化剤が含浸され難く、25分の加温ではエタノールの80%が減少して、酸化剤が含浸され易く、一方、寸法の小さい16V33 μF のコンデンサ素子では、10分の加温でエタノールの80%以上が減少し、酸化剤が含浸され易いことが判る。

【0021】表1から明らかなように、本発明に係る各実施例の固体電解コンデンサは、誘電損失($\tan \delta$)、等価直列抵抗(ESR)特性に優れ、かつ漏れ電流が少ない信頼性に優れた固体電解コンデンサが得られたことが判る。一方、参考例1のものは、誘電損失($\tan \delta$)、等価直列抵抗(ESR)が悪く、製品としては供し得ないことが判る。

【0022】

【発明の効果】しかして、本発明によれば、エチルアルコール等の低沸点溶剤ト3、4エチレンジオキシチオフエンの混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とを紙等セパレータを介して巻き回したコンデンサ素子に含浸した後、加温して混合溶液中の3、4エチレンジオキシチオフエンが残るように低沸点溶剤を蒸発させ、その空隙に酸化剤を含浸し、セパレータ中で3、4エチレンジオキシチオフエンと酸化剤を化学重合反応させて、電解質である導電性ポリマーを生成させるものであるから、希釈することで3、4エチレンジオキシチオフエンの使用量

が少なく済み、しかもコンデンサに必要とされる高周波インピーダンスも他の電解質を用いたコンデンサと比較して同等以上の性能を有して、電気的諸特性に優れるものである。また、モノマーと酸化剤の混合溶剤では時間の経過と共に重合が進み最終的には廃棄せざるを得ないが、本発明方法によれば、廃棄することなく使い切ることが可能である。また、本発明方法は、巻回型コンデンサに限定するものではなく、シンター体、箔等を素子とするコンデンサにも利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体電解コンデンサの一例での斜視図の説明図である。

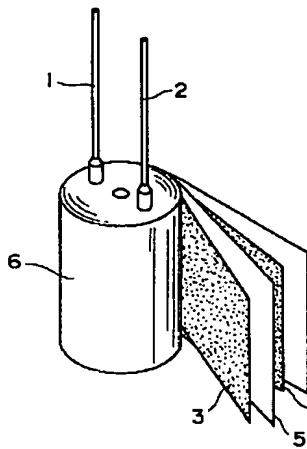
【図2】本発明方法の原理を示す模式的断面図である。

【図3】加温時間とエタノール減少率との関係図である。

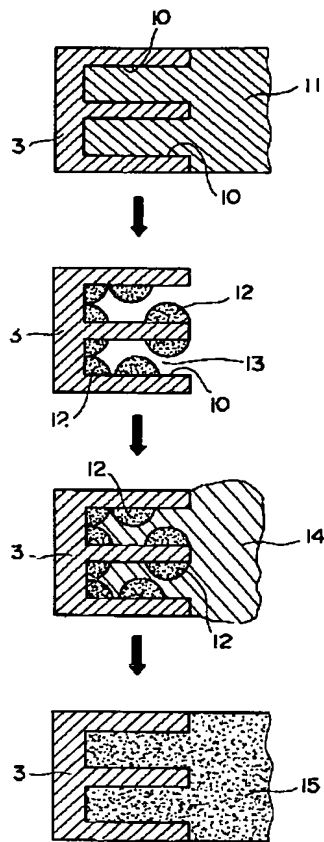
【符号の説明】

- 1、2 引出しリード
- 3 陽極電極箔
- 4 陰極電極箔
- 5 セパレータ
- 6 コンデンサ素子
- 10 エッチングビット
- 11 混合溶液
- 12 モノマー
- 13 空隙
- 14 酸化剤
- 15 導電性ポリマー(電解質)

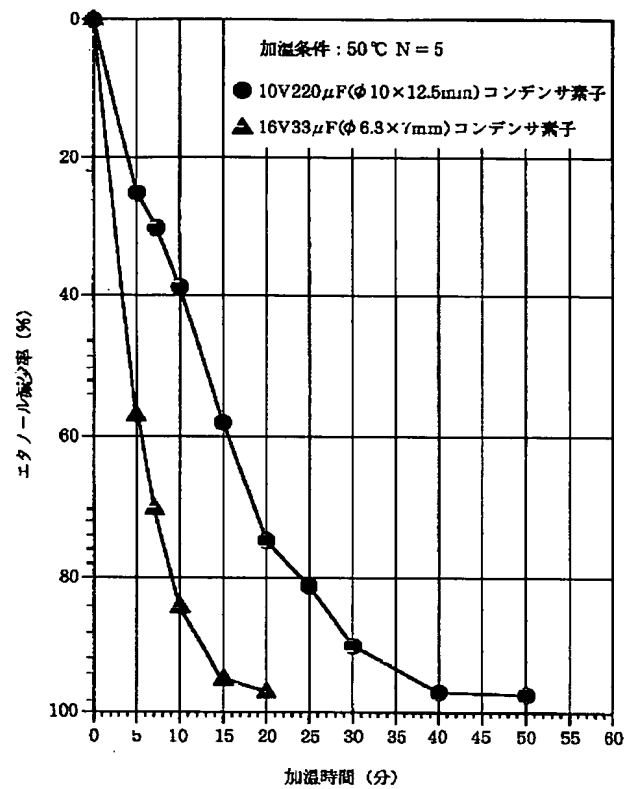
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 船橋 稔
神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目18番3
号 富士通東和エレクトロン株式会社内

(72)発明者 吉原 和生
神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目18番3
号 富士通東和エレクトロン株式会社内